

Title	人工化学物質による環境汚染
Author(s)	油谷, 朝子
Citation	大阪外国語大学学報. 40 p.153-p.168
Issue Date	1978-03-15
oaire:version	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/80691
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

人工化学物質による環境汚染

油 谷 朝 子

DISTRIBUTION OF CHEMICAL POLLUTANTS IN ENVIRONMENT : ANIONIC DETERGENT AND FLUORESCENT SUBSTANCE IN WATER

Asako Yutani

Abstract

Anionic detergent, linear alkyl benzene sulfonate (LAS) is commonly used surfactant. The wide usage of LAS in both domestic and industrial applications, together with toxicity, necessitate the monitoring of environment for the presence of the detergent. The concentration of LAS was determined by methylene blue method, and the result was expressed methylene blue active substance [MBAS]. For the removal of non-LAS component, the sample was chromatographed on XAD-2 resin.

The surface water of Osaka Bay had 0.01 to 0.07 ppm of MBAS. The bottom mud contained 2 to 7 $\mu\text{g/g}$ (dry mud) of MBAS. The concentration of LAS in the bottom mud was about hundred times higher than that in the surface water. The surface water of the rivers of Otsu, Makio, Matsuo and Ushitaki had about 1 ppm of MBAS. The experiment showed that the rate of degradation of LAS was very slow, then, even in summer, about half amount of LAS which existed in these rivers must flow into the Osaka Bay with intact form.

The fluorescent substance was found in the river Makio. This substance purified by XAD-2 chromatography and extraction in chloroform. The fluorescent spectrum and the value of R_f on paper chromatography of this substance agreed with those of fluorescent brightening agents which used commonly in Japan. No biodegradation of this substance was found in river water.

1. 日本における合成洗剤の普及と環境汚染

日本の戦後の石鹼生産量は、1950年頃から増加しはじめ、1953年に戦前の状態に回復し、やがて超過する。戦後、アメリカでは家庭用洗剤として石鹼よりも石油化学製品を原料とした合成洗剤

(Alkyl Benzene Sulfonate : ABS) が主流を占めるようになっていた。日本でも、動植物油脂を原料とした高級アルコール系合成洗剤の製造技術を戦前から持っており、先ずその復活がなされ、また、アルキルベンゼンを輸入して石油系合成洗剤の製造が一部で始められた。⁽¹⁾ 石鹼原料は天然物であり、価格の変動がさけられないが、1954年に牛脂の価格急騰、輸入停止という事態がおこり、洗剤会社は、供給源の安定している石油系合成洗剤に重点をおきはじめた。しかし、まだ、石鹼に対して、約5%の生産量であり、電気洗濯機発売により急増する粉末洗剤の需要に対して、粉末石鹼の増産、品質改良という対応をしている。⁽²⁾ 1960年代になると、日本でも石油化学コンビナートが稼動しはじめ、それまで輸入していた合成洗剤原料の国産化がされるようになった。1959年、石油系合成洗剤生産量が高級アルコール系(動植物油脂原料)生産量をおい抜き、1963年には、石鹼生産量よりも合成洗剤生産量が多くなり、粉末洗剤のほとんどが合成洗剤におきかえられた。現在では石鹼生産量は合成洗剤の約16%であって、浴用石鹼や産業用石鹼として使われているのみである。

石鹼から合成洗剤への転換は、原料供給問題からであり、石鹼が家庭用洗剤として致命的な欠陥を有していたからではない。石鹼から合成洗剤への変換に際して、政府は、「洗剤5ヶ年計画」をたて、アルキルベンゼン製造業者に対して税制上の優遇措置を与えている。又、合成洗剤は今日なお、その安全性に疑問が持たれているのであるが、厚生省は、これを食器食品用洗剤として推せんすることによって「合成洗剤は無害安全」というイメージをつくり出した。⁽³⁾

当時、製造された合成洗剤は分岐鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(ABS)であるが、この物質は微生物によって、ほとんど分解されないのが、欧米諸国では家庭排水の流入する河川では泡立ちが起る、下水処理も泡立ちのために困難になる、地下水の中にABSが混入してくる、ということが起っていた。⁽⁴⁾ 日本が、ABS生産を開始した時期に、アメリカでは、ABSに代わって、微生物によって分解されやすい直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ(LAS)の開発がすすめられ、一部の州ではABSの製造販売を中止している。西独でも、生分解性のよくない洗剤を製造を規制しており、1965～1966年には欧米諸国ではABSは製造されなくなっている。

ABSの大量消費は、日本でも、同様に河川に泡立ちを生じさせ、上水道水にもABSが混入するという事態を招いた。そこで、1962年、政府は「洗剤特別研究」を計画し、その結果にもとづいて一定の施策がなされた。環境汚染問題に関しては、「水道水中の合成洗剤許容量の設定」(厚生省)、「生分解性のよいLASへの製造転換」(合成洗剤ソフト化計画)するようという行政指導(通産省)等がされた。合成洗剤測定法及び、合成洗剤生分解度試験法も、日本工業規格に制定された。⁽⁶⁾ 1972年には、「合成洗剤のソフト化」は完全実施され、合成洗剤の生分解率は90%以上であると発表されている。従って、合成洗剤による環境汚染は、すべて解決したかのように述べているが、⁽⁷⁾ 一方では、依然として、河川水中に、土壌中に、下水処理場放流水中に合成洗剤が検出される事が報告されている。⁽⁸⁾

この理由は合成洗剤の生分解試験法にきめられた条件は、現実の環境条件と非常なかけはなれて

いるためである。「試験法」では、人工物質であるLAS(ABS)を生分解する微生物は天然に非常に少ないので、先ず、これらを人工的に増殖した活性汚泥をつくり、その中で、充分、空気を供給し、8日間、生分解をさせ、その時の分解率が85%以上と決めている。しかし、このような好条件は、下水処理場の分解槽においてさえも存在しない。従って、「ソフト化」は完了されても、合成洗剤による環境汚染はなくならないわけである。井上らは、「合成洗剤生分解試験法」の不備を指摘し、それにかわる方法を提起している。⁽⁹⁾

合成洗剤が環境中に残存していることは周知の事実でありながら、放置されているのは、いくつかの理由がある。ひとつは「水道水中許容量」として濃度規制をしているのみで、環境中の総量としての考慮は全然されていないことである。水道水中の合成洗剤許容量は、0.5ppmであり、この値自身も非常に問題がある。この値ならば、永久に安全無害であるから決められたのではなく、「臭いや味がなく、泡がたたない」量として決められた値である。水道水源となる水域で、高濃度の合成洗剤が存在していても、他の水との混合によって、0.5ppm以下にさえなれば、問題にされなくてすむのである。もうひとつは、環境中の合成洗剤濃度の測定法の一定の不備である。水道法、下水道法により採用されているメチレンブルーを用いた比色法は鋭敏で簡便な方法であるが、合成洗剤以外の物質とも反応することがあるので、測定値の精度に問題がのこる。非常に高濃度の検出がされても、他の混在物質の影響もあるという逃げ路があり、曖昧にされてしまう。ちなみに、有機汚染物質として、最近、注目されているフタル酸エステルと比較すると、その生産量は合成洗剤より、はるかに少なく、⁽¹⁾ 環境中の存在量も少ない。急性毒性はおなじくらいである。微生物による分解性は非常に悪いので、微量とは云え、完全蓄積型ということもあるが、合成洗剤より重視されるのはppbレベルでの測定が確立していて、この物質の存在量に疑問をさしはさむ余地がないからと考えられる。

合成洗剤は、低毒性であるとか、多少とも分解されるということから、環境中への蓄積について注意されていないが、消費量が多く、使用後はすべて環境放出ということから、決して無視できないものである。生物に対して完全に無害ではないし、如何に低毒性であっても、人工化学物質であり、その蓄積の影響がないとは云い切れない。以上のことから今日、合成洗剤問題にとって必要なことのひとつは、現実の環境に対応できる合成洗剤の正確な測定法の確立と、環境中の存在量を正確に把握し、人工化学物質循環を明らかにすることと考えられる。

2. 実験方法

メチレンブルー法

合成洗剤に使用されているアニオン性界面活性剤のうち、環境汚染物質として、現在、問題になるのはLinear Alkyl Benzene Sulfonate (LAS)である。その物理化学的測定も種々、試みられているが、^(10, 11, 12, 13) 環境中に存在する量に対応できるのはMethylene Blueを用いた比色定量法である。

Abbot, Longwell-Maniceらは共存する他の物質の影響を除くための測定法を発表しているが、^(14, 15) こ

ここでは、Longwell-Manieceの方法を若干改良して測定を行った。(Fig. 1)

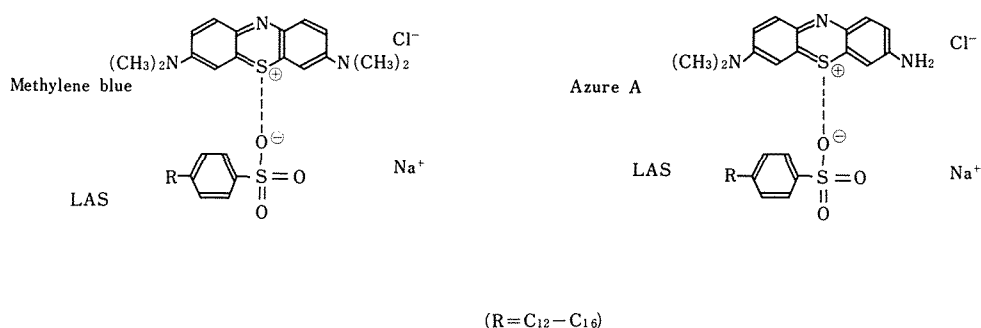


Fig. 1. The chloroform soluble complexes of LAS with Methylene blue and Azure A.

試水100ml (合成洗剤濃度が高い場合には適当に希釈して100mlとする) をアルカリ性にしてメチレンブルー水溶液 (0.35g/l) 5mlを加え、クロロホルム、20mlで分液漏斗を用いて、10分間、振盪して、メチレンブルー-LAS複合体を抽出する。酸性メチレンブルー液、50mlでクロロホルム抽出液を洗浄したのち、655nmの吸光度を測定する。LAS濃度、0.05~0.5ppmの範囲で再現性よく測定できる。試水中の合成洗剤濃度は、下水道法に従って、⁽⁶⁾ LAS濃度としてではなく、Methylene Blue Active Substance [MBAS] として表わした。この方法は、微量の無機塩類では影響されないが、1%以上のNaClの存在ではプラスの妨害がある。海水試料の場合は、3% NaCl, 100ml を試水と同様の操作をおこなってブランク値とした。

アズール法

メチレンブルーの代わりにAzure A (Fig. 1)を用いる方法はブランク値が小さいという利点がある。^(16,17) 試水20mlに対して酸性アズールA水溶液 (0.4 g/l) 0.4mlを加え、アズールA-LAS複合体をクロロホルム、4mlで、振盪 (10分間) して抽出し、635nmの吸光度を測定する。LAS濃度0.01~0.5ppmの範囲で測定可能である。但し、NaClを試水中に含む場合はプラスの妨害が顕著であるから注意を要する。海水試料の場合、そのままでは測定不能である。河川水、脱塩試料には有用であり、予備測定に利用した。

紫外外部吸収スペクトル

LAS水溶液は、222nmにpeak、260nm附近にplateauを持つ紫外外部吸収スペクトルを与える。(Fig. 7a) 但し、メチレンブルーによる比色定量法の数十倍が必要である。LASの存在確認とし

て使用した。

Amberlite XAD-2による分離

Amberlite XAD-2はStyrene-Divinyl-Benzeneを樹脂母体とする多孔性ポリマーで、微量の有機物質^(18,19)の分離や濃縮に有効である。本報では、次の操作によって試水中のLASの分離を試みた。

(1) 使用前処理

適量のXAD-2をアセトン-NH₄OH (9 : 1) に浸漬し、攪拌、静置して上層の浮遊物をすてる。この操作を数回くりかえして洗浄液が白濁しなくなったら軽く水洗して、0.01N-HClを流し、再び水洗する。次にアセトンを加えてガラスカラム (3×30cm) に充填し、アセトンを流す。大量の水の中に流下アセトンを入れたとき、白濁を生じなくなったら、樹脂をビーカーに移し、大量の脱イオン水を加えて浮遊粒子を除いて使用に供する。

(2) LASの吸着及び回収

XAD-2へのLASの吸着は、河川水及び海水から極めて効果的に行われる。0.05N-NaOH 及び水洗によって無機塩類はカラムから完全に除去できる。50%メタノール、アセトンによって、LASは流出されないがアセトン-NH₄OH (9 : 1) によって、すみやかに流出される。回収率は95%以上である。有機溶媒によって、カラムに気泡を生ずるので、各溶媒毎に流出分を一括して分析した。

(3) 試水のカラムクロマトグラフィ

上下活栓付ガラスカラム (1.5×10cm) を用いて試水100~300mlを吸着させる。吸着速度は100ml/hr以下にする。0.05N-NaOH, 100mlを流下させたのち、脱イオン水を Cl⁻ イオンが検出されなくなり、中性になるまで流す。一部の有色物質もこの操作で流出する。次に50%メタノール, 100mlを流す。極く少量の有機物が流出することが、MBASや紫外外部吸収スペクトルから予想される。アセトン, 100mlでは蛍光性物質を含む部分が流出されるがMBASは全然検出されない。流出有機物質の量は50%メタノールによるものより多い。次にアセトン-NH₄OH (9 : 1), 100mlを流す。LASに基づくMBASは、この部分に流出される。各流出分は、各々ロータリーエバポレーターで溶媒を除去し、適量の脱イオン水に溶出させて分析に供した。

試 薬

すべて試薬特級を使用した。LASはライオン油脂より恵与された。アルキル部分はC₁₂~C₁₄ である。

3. 大阪湾表層水中のMBAS

Fig. 2に大阪湾表層水の採水地点を示す。採水は大阪府水産試験場による水質監視調査と同時にを行っている。TABLE 1には、3回の測定結果を示す。1976年9月の結果は、XAD-2処理を行なったのちアズール法で決めた値である。

大阪湾表層水のMBASは0～0.07ppmの範囲にあり、湾奥から泉南沖合にかけて高濃度領域がある。1975年12月及び1976年1月の結果は、LAS以外のMBASの影響も入り得るが、1976年9月の結果

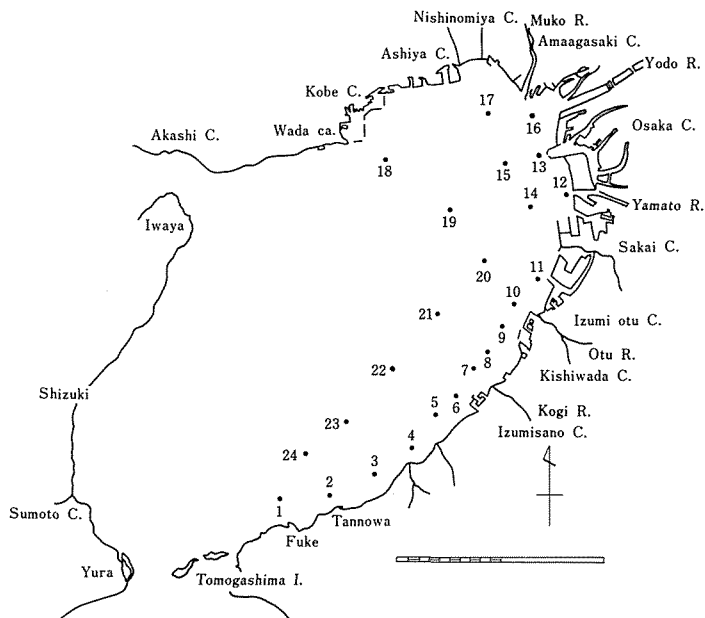


Fig. 2. Surface water sampling stations of Osaka Bay.

TABLE 1 MBAS IN SURFACE WATER OF OSAKA BAY

St. No.	Date	Dec. '75 (ppm) a	Jan. '76 (ppm) a	Sept. '76 (ppm) b
1		—	—	0.008
2		0.02	—	0.012
3		—	0.02	—
4		0.03	—	—
5		0.03	0.02	0.023
6		—	—	—
7		0.02	0.01	—
8		0.02	—	—
9		0.02	—	—
10		0.02	—	—
11		0.05	—	0.023
12		—	—	—
13		0.05	0.05	—
14		0.03	0.05	0.031
15		—	—	0.026
16		0.04	0.06	—
17		0.03	0.05	0.015
18		0.04	0.02	0.010
19		0.07	0.01	—
20		0.04	0.05	0.023
21		0.06	0.01	0.027
22		0.02	0.02	0.016
23		0.05	0.02	0.025
24		0.06	0.02	—

a) Methylene blue method.

b) Azure A method after XAD-2 chromatography

は、LASに基づくものであり、海域においても、LASが存在していることを重視すべきである。

海域のMBASの測定例は多くないが、東京湾について大久保は、隅田川河口沖から鶴見沖にかけて汚染が顕著（MBAS 0.09～0.17ppm）であり、千葉県側では低い値であることを報告している。⁽²⁰⁾

大阪府水産試験場によって同時に、有機物質汚染を示すCOD（Chemical Oxygen Demand）が測定されているが、⁽²¹⁾ COD分布も湾奥で高く、湾口にかけて減少するが、東部よりに舌状にはり出した形になっており、湾奥の汚染が泉南沖合に影響を及ぼしていることを示している。COD分布とMBAS分布の傾向はよく一致しているが、MBASの場合は、沿岸の小汚染源の影響が出ている部分がある。

海水ではないが諏訪湖の表層水のMBASの分布の傾向も大阪湾の分布と似た点がある。大量に家庭排水の流入する諏訪市沿岸部に高濃度域があるが、沖合にも島状に高濃度域が存在している。⁽²²⁾ として、CODとMBASの相関は余り高くない。湾水、湖水における汚染物質の分布は、汚濁河川の流入する位置と湾流（湖流）の相互作用に影響される所が大きい、汚染物質そのものの特性も関係すると考えられる。

4. 大阪湾底質中のMBAS

試料は1975. 5. 21～5. 23に大阪府水産試験場によっておこなわれた大阪湾底質調査の際採取されたものである。

底質MBASの分離抽出

- (1) 風乾試料（32mesh以下の粒子）10gに70%エタノール、100mlを加えて沸騰水上で20分間、加熱し、冷却後、No.6定量濾紙で濾過する。
- (2) 70%エタノール、50mlで更に2回、抽出、濾過する。これ以上、抽出をくりかえしても収量に有効な変化はみられない。
- (3) 濾液、洗液をあわせて沸騰水浴上で蒸発乾固させる。
- (4) 残渣に脱イオン水を加えて水溶性物質を浸出させ、濾過後、海水と同様にMBASを測定する。

測定結果及び考察

Fig. 3に底質中のMBAS量（ μg ）を乾燥泥1g当りの量として表わしてある。底質中の化学物質は、底質の粒子組成と密接な関係があるが、この採取海域は大部分の点で泥成分が95%以上を占めているので、測定値のまま分布をあらわした。

Fig. 3にみられるように底質中のMBASは3～7 $\mu\text{g/g-dry mud}$ が検出されていて、海水と比べて非常に高い値である。同様の事は、東京湾底質の測定でもみられ、底質のMBASは表層水の数十倍である。⁽²⁰⁾

底質のMBASは、表層水よりも、更に多くのLAS以外の物質の寄与があると予測される。泉南海域の二点について、底泥抽出物についてXAD-2処理を行ないTABLE 2の結果を得た。

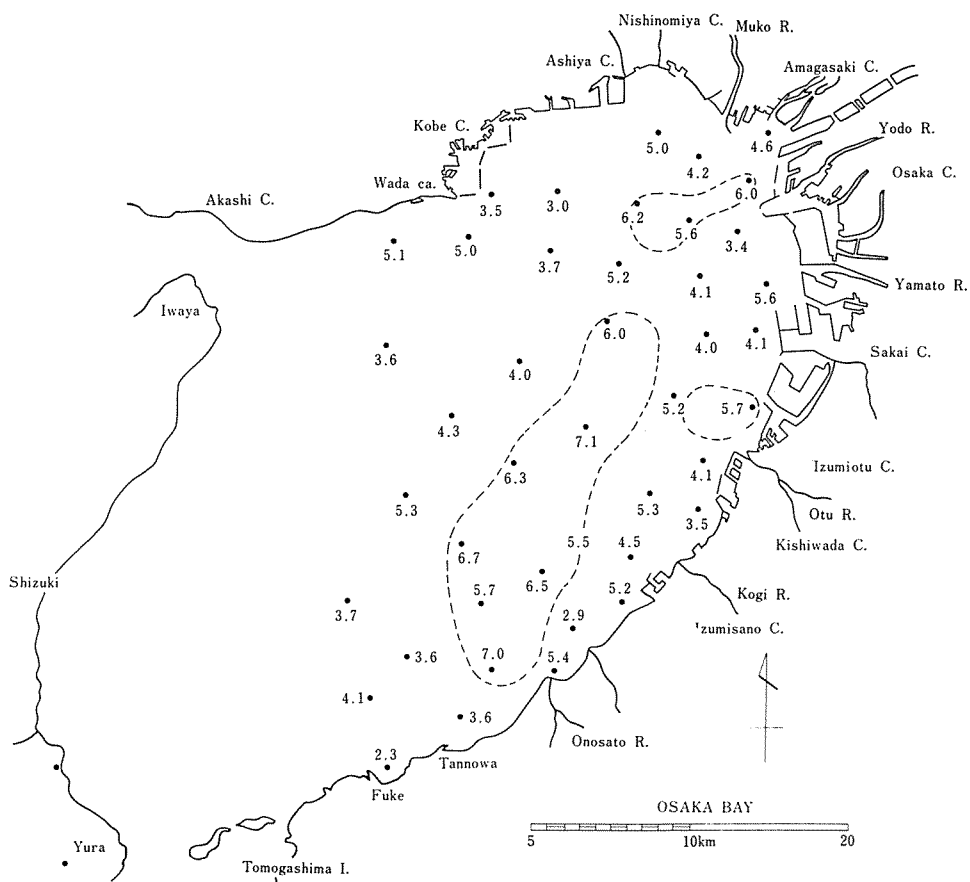


Fig. 3. Distribution of MBAS ($\mu\text{g/g}$ dry mud) in bottom mud of Osaka Bay.
(Dots indicate sampling stations.)

TABLE 2 MBAS OF MUD SAMPLES PURIFIED BY XAD-2 CHROMATOGRAPHY

Sampling Station	MBAS ($\mu\text{g/g}$ dry mud)	
	XAD-2	Non-treated
Offing of Kishiwada	1.40	3.75
Front of Izumiotsu	1.20	2.50

この結果から、Fig. 3に示されたMBASの約50%はLASによるものと考えてよい。安部は諏訪湖底泥のMBASについて、灼熱減量、赤外線吸収スペクトルの測定を併せおこなって、測定されたMBASは、30~50%の界面活性剤以外の他の物質の寄与を含んでいると報告している⁽²³⁾。大阪湾底質中のMBASはFig. 3に示された値より小さいと考えられるが、海水と比較して10~30倍量が含まれ

ていることは疑いない。

大阪湾底質中のMBAS分布は、海水と同じように湾奥で高く、西宮地先から泉南沖合にかけて島状に高濃度域が存在している。有機物汚染の指標であるCOD、灼熱減量、全有機炭素、全窒素量の分布の傾向とMBAS分布の傾向はよく一致している。特に全有機炭素量と全窒素量の分布とよく一致している。ともに、沿岸部で比較的低く、沖合に高濃度域の分布がある。海底泥中のMBASは他の汚濁物質とともに湾奥河川から大阪湾に流入し、大阪湾海流の影響をうけながら沈降したと考えられる。泉南沖合の高濃度域の存在は、泉南沿岸の小汚染源の影響は皆無であるとは云えないが、湾奥汚染の影響が大きいと考えられる。

5. 泉州河川水中のMBAS

大阪府下諸河川のMBASは、下水道設置により、直接、家庭排水が流入することの少なくなった所では、1972年頃より減少している。しかし、流域で宅地開発のすすんでいる河川では、高いMBAS値が見出される⁽⁸⁾。淀川水系では穂谷川、天野川、船橋川等では1 ppmを超える場合が、しばしばある。下水処理場放流水の入る所では3～7 ppmにもなっている。泉州諸河川の汚染も顕著である。和泉山系から発して大阪湾にそそぐ20～30kmのこれら諸河川は流域の都市化が進行する中で、合成洗剤汚染が目立っている。これら河川は、この地方の上水道源の約30%を占めており、さまざまな汚染を防止することが必要である。ここでは、下流域に上水取水点をもつ牛滝川、槇尾川、松尾川、大津川をとりあげる。

採水地点及び方法

Fig. 4に採水地点の略図を示す。上流部では表層水を簡易水道水源とし、下流では、伏流水が取水されている。槇尾川と松尾川にはさまれた地域には、いくつかの住宅団地が開発されている。工場としては中小の繊維関係の工場が多い。

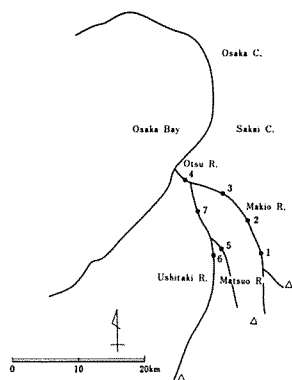


Fig. 4. Surface water sampling stations on the River Otsu, Makio, Matsuo, and Ushitaki.

採水は晴天のつづいた時をえらび、午前10時～午後3時の間、流心部で採水した。

測定結果及び考察

調査地点におけるMBASの1976～1977における年間変化をTABLE 3に示す。夏期には、やや低い値を与えるが、年間を通じて非常に高い値を示している。このような状態は、大阪府が測定をはじめた1965年以來、⁽²⁴⁾続いている。牛滝川 [7] 地点にある忠

岡町浄水場では、MBAS量が、水道水許容量を越える場合が、しばしばあり、活性炭処理によって合成洗剤を除去している。槇尾川[2][3][4]地点では、試水に紫外線をあてると、非常につよい蛍光を発することが認められた。

TABLE 4 には、[3]、[7]地点の試水についてXAD-2処理により、LAS以外の寄与を除いたMBASが示してある。300ml試水中の有機物質はほぼ完全にカラムに吸着され、50%メタールによってMBASを含む一部の有機物質が流出される。[3]地点試水では、アセトンにより蛍光性物質が溶離される。アセトン-NH₄OH（9：1）によって溶離されるMBASは原河川水の70～80%である。その他の実験からも通常の河川水では、いずれも原水MBASの70～80%がLASによるものである。

TABLE 3 MBAS OF SURFACE WATER OF OTSU, MAKIO, MATSUO, AND USHITAKI RIVER

Date St. No.	1976 Mar.	Apr.	May.	Aug.	Dec.	1977 Feb.	Mar.
	(ppm)						
Makio [1]	—	—	—	—	—	—	0.19
[2]	—	0.80*	0.56*	—	—	—	—
[3]	0.93*	0.62*	0.84*	0.27*	1.43*	1.25*	0.93*
Otsu [4]	0.90*	0.28	0.32	—	—	—	—
Matsuo [5]	1.44	1.10	1.05	—	—	—	—
Ushitaki [6]	0.93	0.72	0.92	—	—	—	—
[7]	0.90	0.55	0.80	0.24	1.02	1.02	0.90

*) Water had fluorescent.

TABLE 4 MBAS AND FLUORESCENCE OF THE RIVER WATER PURIFIED BY XAD-2 CHROMATOGRAPHY

St. No.	MBAS (ppm)		Fluorescence (ppm) *	
	XAD-2 treated	Non-treated	XAD-2 treated	Non-treated
Makio [3]	0.93	1.23	0.38	0.46
Ushitaki [7]	0.84	1.25	0.01	0.05
after standing 7 days at room temperature				
Makio [3]	0.24	0.33	0.34	0.60
Ushitaki [7]	0.19	0.29	0.01	0.05

*) The concentration was determined with the fluorescent intensity of quinine sulfate.

河川水中での合成洗剤の生分解

TABLE 5 には、[3][7]地点の試水のMBASの経時変化が示してある。10～15℃で静置していても、河川水中の微生物により合成洗剤は分解され、MBASは減少する。7日後では、はじめの値の10%になるが、蛍光強度は少しも減少しない。

TABLE 5 THE CHANGES OF MBAS OF RIVER WATER BY STANDING AT ROOM TEMPERATURE

St. No.	Days			
	0	2	4	7
	(MBAS ppm)			
Makio [3]	0.93	0.77	0.53	0.13
Ushitaki [7]	0.90	0.76	0.30	0.12

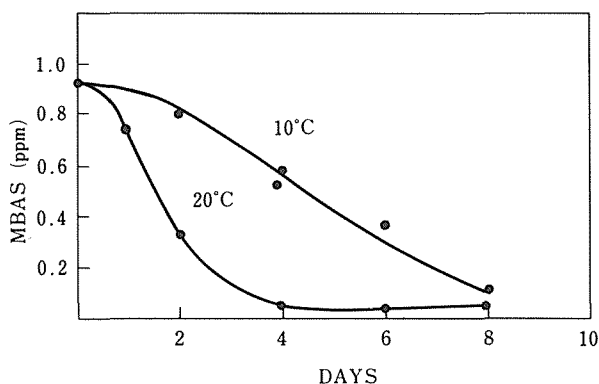


Fig. 5. The effect of temperature on the decrease of MBAS in river water.

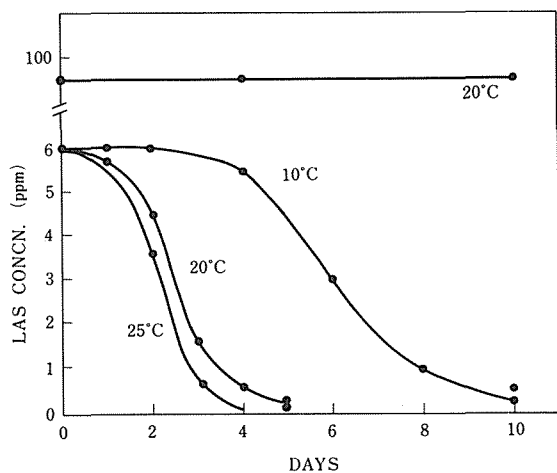


Fig. 6. Time course of biodegradation of LAS at different concentrations and temperatures.

Fig. 5は、合成洗剤の生分解性に対する温度の影響を示したものである。10℃での分解速度はゆるやかであり、冬期では、河川水中での分解はほとんどおこらずに海域に流入することが予測される。20～25℃以上では、MBASの減少速度は大きくなるけれど、泉州諸河川の場合は、一日足らずで海に流入するので、夏期においても河川水中に存在する合成洗剤の50～70%は分解されずに海に流入することになる。

Fig. 6には、河川水に添加されたLASの生分解速度に及ぼす、LAS濃度と温度の関係が示してある。LAS濃度20～30ppm以上になると、水温が20℃以上になっても、ほとんど分解されなくなる。このことは、LASが単に化学構造的に生分解されにくいというばかりでなく、微生物に対して一定の毒性を有していることを示唆している。

下水処理においても、活性汚泥

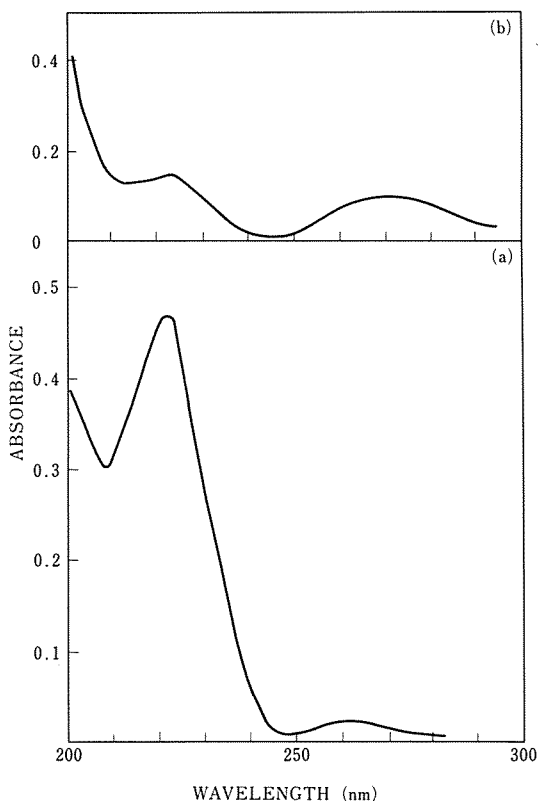


Fig. 7. Ultra violet spectra of MBAS fractions of the water on XAD-2 chromatography.
a) The water had 3.6 ppm of MBAS.
b) The water had 0.2 ppm of MBAS.

6. 蛍光性物質

TABLE 3, 4, 5に示すように槇尾川下流域では、川水が強い蛍光を有していた。TABLE 5の蛍光強度は、試水を 0.65μ のミリポアフィルターで濾過したのち、励起波長365nm照射で得られる蛍光スペクトルの460nmのピークの大きさを硫酸キニーネを基準としてあらわしたものである。同様の方法で、合成洗剤汚染の少ない深井戸水で0.001ppm、槇尾川上流で0.01~0.02ppm、合成洗剤汚染の大きい牛滝川[7]は0.03~0.05ppmという値が得られている。槇尾川[3]地点の水は、通常の合成洗剤汚染のある川の10~20倍の蛍光性物質を含んでいることになる。TABLE 4には試水をXAD-2処理によって分離した蛍光性物質の蛍光強度が示してある。原水の蛍光強度の60~80%である。また、流出液のアセトン除去し、脱イオン水に残渣を溶出させ、次にクロロホルムを加えると、蛍光性物質は、クロロホルム層に移行するので、これを用いて蛍光性物質の精製を行ない物質同定

中に10ppm以上のLAS(ABS)が存在すると微生物の働きを阻害することが知られている。⁽⁵⁾井上らはLASは、毒性が高く7ppm以上では微生物の働きを阻害すると報告している。⁽⁹⁾

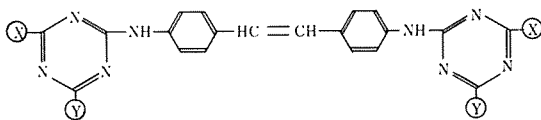
Fig. 7aは、槇尾川[1]地点の河川水にLAS(6 ppm)を添加し、一夜、室温放置後(MBAS=3.6ppm)、MBAS部分をXAD-2で濃縮したものの紫外吸収スペクトルである。このパターンは、添加直後と同じであり、LASの吸収スペクトルである。Fig. 7bは、10日間、室温放置によりMBAS=0.2ppmになった試水を同様の操作ののち、測定した吸収スペクトルである。260 nm附近の増加は、LAS分解物に起因すると考えられるが、220nmにもピークがあり、LASの残存を示している。

を試みた。

天然水は、人為的汚染ではない蛍光性物質は含んでいることがある。しかし、ここで見出された蛍光性物質は、蛍光増白剤であることが先ず予測される。家庭用合成洗剤には、0.5%程度の蛍光増白剤が添加されており、合成洗剤汚染の大きい多摩川や、東京都内の井戸水に蛍光強度の大きいものがあることが報告されている⁽²⁵⁾。

蛍光スペクトル及びペーパークロマトグラフィ

標準蛍光増白剤の抽出：日本の市販合成洗剤に配合されている蛍光増白剤はFig. 8に示すようなトリアジニルアミノスチルベン系の物質が最も多い。しかし、これらの物質の入手が困難であったので、商品名「ミケフォー」と呼ばれているトリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤の配合されている市販洗剤から、XAD-2処理、クロロホルム精製によって蛍光増白剤を取り出し、標準物質とした。









X	Y
- NH ₂	- NH - 
- N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH	- NH - 
- N 	- NH - 
- N 	- NH - 

Fig. 8. Chemical structures of fluorescent brightening agents.

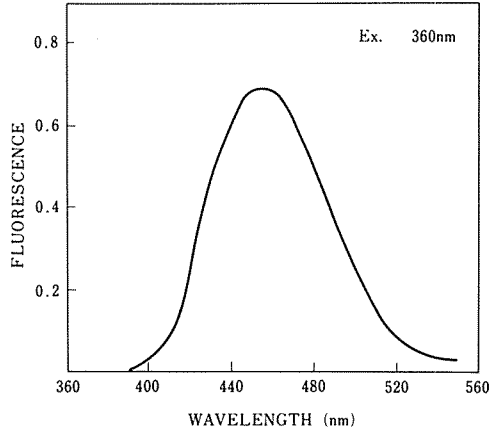


Fig. 9. Fluorescent spectrum of the substance in the water of Makio river. The substance was purified by XAD-2 chromatography and extraction in chroloform.

Fig. 9には槇尾川[3]地点の蛍光性物質の蛍光スペクトルが示してある。最大励起波長は365nmである。標準物質及び牛滝川[7]地点の蛍光物質の蛍光スペクトルも、これと全く同じである。

蛍光物質の同定には、薄層クロマトグラフィやペーパークロマトグラフィが有用であるが、メタノール、アセトン(9：1)の溶媒と、⁽²⁶⁾

2×20cm No. 51 滷紙によるペーパークロマトグラフィで良好な結果を得ることができた。室温で、10cm 溶媒を上昇させることにより、三者とも Rf 値 6.3～6.5 を得た。

蛍光スペクトルとペーパークロマトグラフィの結果は、合成洗剤の多い河川水の蛍光は蛍光増白剤によるものであり、榎尾川 [3] 地点の蛍光も、同じく蛍光増白剤によるのみであることを示した。しかし、榎尾川 [3] 地点の蛍光増白剤は、家庭用合成洗剤によるものではなく、その場所の近傍にある染色工場の排水によるものではないかと考えられる。蛍光増白剤は工場排水規制の中に入っていないので工場排水に混入して放出されることは充分可能である。

蛍光増白剤は化学構造が発癌物質と類似していることから、問題にされた事があり、現在、食品用、医薬品用には使用を禁止されている。しかし、合成洗剤のほとんどの商品に配合され、河川水の蛍光を増えさせている。これが上水として利用されるとき、発癌類似物質が飲料水に混入するおそれがある。これについて、製造業者の報告によれば、蛍光増白剤は極めて分解がはやく、また、水道水では顕著な蛍光スペクトルは見出されないことも報告されている。⁽²⁷⁾

蛍光増白剤が、水道水中に蛍光スペクトルとして得られるほど存在することは、むしろ、通常ではあり得ないことであり、このような手段で飲料水の安全性を論ずることはできないであろう。又、人工太陽光照射により、すみやかに分解されるというが、TABLE 4, 5, 6 にみられるように、蛍光増白剤は現に河川水中に存在し、しかも、LAS よりも更に分解性が悪いことが明らかである。通常の河川水の条件では、四季を通じて、ほとんど分解されていない事実を重視しなければならない。

毒性、発癌性についても、詳細な調査研究はされておらず、食品や薬品ではないし、微量であるということから合成洗剤には使用されているが、青山らは、人末梢血液の培養細胞を用いた実験から、異常染色体の出現率を増加させるという事実を報告している。⁽²⁸⁾ 環境中に存在する蛍光増白剤が、直ちに人の健康に害を及ぼすというわけではないが、年間生産量は約 1 万トンであり、その大半が合成洗剤に配合されて環境中に放出されており、その蓄積による影響は予測できないのである。

7. 結 論

海域および河川水中の MBAS の測定によって合成洗剤中の陰イオン性界面活性剤 (LAS) は、完全に生分解されずに環境中に残存していることがたしかめられた。LAS 分解菌は汚染河川中に比較的多く、海水では少なく、海泥中には、ほとんど存在しないといわれており、⁽³⁰⁾ 未分解のまま海底に沈降した LAS は微量とは云え蓄積されていくことが示された。

MBAS の測定にともなって発見された蛍光増白剤は、XAD-2 処理により、有効に濃縮され、これまで、“蛍光” としてのみ見出されていたが、物質同定が可能となった。そして、その生分解は、LAS よりも更に悪く、河川水中では、ほとんど分解されないことが確められた。

石油化学の発展により、これまで、天然物からつくられていた日用消耗物品の多くが、人工化学物質で代替され、安易に廃棄されてきた。これらのうち、被害をおこして問題視されるようになったものもあるが、(たとえば、PCB、AF₂ など)、まだ、ほとんどが、顕著な毒性や蓄積性が、確認

されないので規制もなく使用されている。しかし、低毒性であっても、人工化学物質の蓄積による被害は予測することもできないのでしなければならないことである。もっとも普及度の高い、化学物質日用品・合成洗剤による環境汚染は人工化学物質が日用品として利用できるには自然の条件で、それが完全に生分解されなければならないことを示している。

8. 文 献

- (1) 化学工業統計, 通産省
- (2) 花王石鹼80年史 (1971)
- (3) 油谷, 逢坂, 中居: 日本の科学者, **10**, 360-363 (1975)
- (4) A. E. Lemke and D. I. Mount: Trans. Am. Fisheries Soc., **92**, 372 (1963)
- (5) 合成洗剤特別研究, 各論(1963), 総論(1965), 科学技術庁
- (6) 合成洗剤試験法 (上水試験法, JIS K0102, JIS K3362), 合成洗剤生分解試験法 (JIS K3363)
- (7) 富山: 化学の領域, **30**, 410-427 (1976)
- (8) 大阪府公害白書 (昭和50年度), その他各府県市, 公害研究所等の報告, 多数
- (9) 井上, 福山, 本多: 水処理技術, **18**, 119-132, (1977)
- (10) 安部, 半谷: 分析化学, **21**, 252-256, (1972)
- (11) 渡辺, 貫山, 高木, 飯田, 貝瀬, 和田: 食品衛生学雑誌, **16**, 212-217, (1975)
- (12) 橋本, 桜井, 永井: 分析化学, **25**, 639-643, (1976)
- (13) M. Uchiyama: Water Research, **11**, 205-207, (1977)
- (14) D. C. Abbot: The Analyst, **87**, 286-293, (1962)
- (15) J. Longwell and W. D. Maniece: The Analyst, **80**, 167-171, (1955)
- (16) W. A. M. Den Tonkelaar and G. Bergshoff: Water Research, **3**, 31-38, (1969)
- (17) 安達: 用水と廃水, **14**, 310-314, (1972)
- (18) R. F. C. Mantoura and J. P. Riley: Anal. chim. Acta, **76**, 99-106, (1975)
- (19) 竹下, 吉田: 衛生化学, **21**, 209-215, (1975)
- (20) 大久保: 東海区水産研究所研究報告 70号, 45-51, (1972)
- (21) 泉南海域埋立てに関する環境アセスメント調査報告 (1976), 大阪府水産試験場
- (22) 安部, 半谷: 陸水学雑誌, **29**, 111-118, (1968)
- (23) 安部: 陸水学雑誌, **33**, 44-50, (1972)
- (24) 大阪府立公衆衛生研究所報告集 (1965~1970)
- (25) 小机: 東京慈恵医科大学雑誌, **84**, 381-383, (1969)
- (26) H. Theidel and G. Schmitz: J. Chromatography, **27**, 413-422, (1967)
- (27) 赤松, 松尾: 染料と薬品, **18**, 40-49, (1973)
- (28) 森田, 三村: 東京都衛研年報, **27**, (1), 308-311, (1976)

- (29) 青山, 天羽: 日本公衆衛生学会誌, **22**, 210, (1975)
- (30) 大和田: No.5微生物生態シンポジウム, 口頭発表, (1976)

附 記

海域に関する結果の一部は,「泉南海域埋立てに関する環境アセスメント報告(1976)」に集録されている。河川水に関する部分は, 第3回, 環境科学総合研究会(1977)で発表した。

海水及び海泥試料採集に, 大阪府水産試験場, 城久氏の御援助を得たことを感謝する。